

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-026603

(43)Date of publication of application : 27.01.1989

(51)Int.Cl.

C08F 2/24

C08L101/00

(21)Application number : 63-074917

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 29.03.1988

(72)Inventor : MORITA HIROSHI
HIROTA HIDEKAZU
ISHIZAKI YASUO

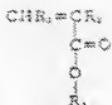
(30)Priority

Priority number : 62 82497 Priority date : 02.04.1987 Priority country : JP

(54) POLYMER LATEX**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a latex having crosslinked structure and specific average particle diameter, glass-transition temperature and zeta potential, keeping excellent dispersion stability over a long period and capable of forming a film having excellent film-forming property, transparency, smoothness and tackiness, etc.

CONSTITUTION: The objective polymer latex has an average particle diameter of $\leq 100\text{nm}$, preferably $\leq 80\text{nm}$, contains crosslinked structure in a particle and/or between particles, has a glass transition temperature higher than the value calculated by a weight fraction method preferably by 23°C and a zeta potential of $\leq -30\text{mV}$, preferably $\leq 50\text{mV}$ and keeps excellent dispersion stability over a long period. The latex can be produced by the emulsion polymerization of (meth)acrylic acid esters of formula (R1 and R2 are H or CH₃; R3 is 1W18C alkyl) in the presence of an emulsifier.



⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-26603

⑬ Int.Cl.4

C 08 F 2/24
C 08 L 101/00

識別記号

MBL
LTB

府内整理番号

7224-4J
7019-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 ポリマーラテックス

⑯ 特願 昭63-74917

⑰ 出願 昭63(1988)3月29日

優先権主張 ⑯昭62(1987)4月2日⑯日本(JP)⑯特願 昭62-82497

⑮ 発明者 森田 浩 千葉県千葉市高洲3丁目5-4-801
 ⑯ 発明者 広田 英一 千葉県船橋市北本町2丁目35-7
 ⑰ 発明者 石崎 康雄 東京都葛飾区龜有5丁目19-14
 ⑯ 出願人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
 ⑮ 代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

明細書

1. 発明の名称

ポリマーラテックス

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径が100nm以下で、架橋網を有するとともに重合分率並で算出される値より高いガラス転移温度を有し、ゼータ電位が-30mV以下であるポリマーラテックスであって、分散安定性が長期間に亘り保れたものであることを特徴とするポリマーラテックス。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、不飽和單量体を乳化剤として用いられる粗微粒子化ポリマーラテックスに関する。

〔従来技術〕

従来、不飽和單量体を乳化剤の存在下で乳化重合させてポリマーラテックスを製造する方法が知られているが、このような方法で得られるポリマーラテックスの粒子径は大きく、また形成する皮膜は、有機溶剤型ポリマーの皮膜に比べて透明性、

平滑性、耐水性、あるいは耐溶剤性等の性能に劣るという欠点があった。

これらの欠点を改良するために、過硫酸塩と過元性のスルホキシ化合物からなるレドックス触媒に、微量の遷移金属イオンを促進剤として添加した重合開始剤を開いた。ポリマーラテックスの粒子を粗微粒子化させ、更にはポリマーラテックスに適度の3次元構造を生成させて皮膜性能を改善する方法(特開昭60-170604号公報、特開昭60-170605号、表題:vol25, No2, 86, 1987)が提案されている。

しかし、これらの方法においては、重合促進剤として使用する遷移金属イオンの微量の添加量の影響により、生成するポリマーラテックスの粒子径が大きく異なったり、粗微粒子化が可能な場合も、使用する昇華活性剤の乳化重合後の分散効率が小さく、生成するポリマーラテックスの粒度が著しく増大するために重合剤あるいは重合中にアソニニアあるいはリン酸アンモニウム等を添加する必要がある等の問題点がある。

更には、この方法で得られるポリマーラテック

スは粒子内および/もしくは粒子間に架橋しているものの、皮膜を形成する濃度の影響により、皮膜の透湿性、透明性あるいは機械的強度が劣り、またこのポリマー・ラテックスは、ゼータ電位が高く現存する乳化剤の影響により長期間に亘り静置保存すると、粒子同士が合…、凝集し、粗大粒子を生成し、苦しい白濁現象が起る上、着分離を生じたり、更には浓度が著しく増大するという問題があり、工業的に有利な方法ではなかった。

また、ある種のポリオキシアルキレン(メタ)アクリル酸ジエチルを樹脂改質剤として用い、ポリマー・ラテックスを搭、形成する皮膜の耐水性等を向上する方法(特公昭54-19805号公報)も提案されているが、これらの場合においては、粗粒化ができなければばかりかポリオキシアルキレン(メタ)アクリル酸ジエチルは水溶性と乳化力が劣り、更には多量に用いないと耐水性等の皮膜性能は改良されず更にはこの皮膜はべたつきを生じ、耐滑性が悪過ぎるという問題があった。

〔目的〕

- 3 -

耐滑、皮膜の透明性、平滑性、光沢性等の諸性能を大巾に向上することが可能となる。

その平均粒子径が100nmを超えると、皮膜が形成される際の吸着性(親水性)が劣り、皮膜の光沢性、透明性及び平滑性が欠ける場合があるので、本発明の所要の目的を達成することができない。

また、本発明のポリマー・ラテックスの第2の特徴は、その粒子内および/又は粒子間に架橋構造を有することである。

即ち、本発明のポリマー・ラテックスは、その粒子内及び/又は粒子間に、例えば原料不飽和单量体の官能基同士、またはこれらと乳化剤の有する官能基とがイオン結合、水素結合、錯合反応あるいは意合反応等によって架橋化されているため、透明性、耐滑性、耐水性、耐溶剤性及び機械的強度に優れる皮膜を形成するものと推定される。

更に、本発明のポリマー・ラテックスの第3の特徴は、重量分率法で算出される値よりも高い、好ましくは3℃以上、深いガラス転移温度を有することである。

本発明の目的は、分散安定性が長期間に亘り保たれ、かつ透湿性、透明性、平滑性、耐滑性、耐水性及び機械的強度に優れる皮膜形成能を有する粗粒粒子化既架橋ポリマー・ラテックスを提供することにある。

〔構成〕

本発明によれば、平均粒子径が100nm以下で、架橋構造を有するとともに重量分率法で算出される値より高いガラス転移温度を有し、ゼータ電位が-30mV以下であるポリマー・ラテックスであって、分散安定性が長期間に亘り優れたものであることを特徴とするポリマー・ラテックスが提供される。

本発明のポリマー・ラテックスは、第1に、その平均粒子径が100nm以下、好ましくは80nm以下であることを特徴とする。

ポリマー・ラテックスは、本質的に粒子の充填繊維によって皮膜が形成されるので、その平均粒子径が小さいことが必要とされるが、本発明においては、前記したようにその平均粒子径を100nm以下、好ましくは80nm以下に規定したことから、熱

- 4 -

ガラス転移温度(T_g)は、ポリマーを加熱した場合にガラス状のかたい状態からゴム状に変わる現象の起こる温度であり、ポリマーの構造因子である成分のガラス転移温度が低知であれば、ポリマーのガラス転移温度は重量分率法によって次式から求めることができる。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

W_A : A成分の重量分率

W_B : B成分の重量分率

T_{gA} : A成分のガラス転移温度

T_{gB} : B成分のガラス転移温度

このガラス転移温度は個々の構造因子によって影響をされ、一般に架橋構造を有するポリマーの場合にはそのガラス転移温度は高くなり、またポリマーに可塑剤を添加するとガラス転移温度が低下することが知られている。

一方、ポリマー・ラテックスについては、粒子の充填繊維により皮膜が形成される最低の温度として最低温度が知られており、この最低温度

度とガラス転移温度とは比例的な関係にあることが知られている。

本発明のポリマーラテックスは、前記したように重量分率法で算出される値より高いガラス転移温度を示す皮膜形成能を有するもので、微細な架橋構造であるので、透明性、粘着性、平滑性、耐水性及び耐溶剤性に優れた、更には、硬く、引張り強度、モジュラス強度等の機械的強度の良好な皮膜を形成することができる。

本発明のポリマーラテックスの第4の特徴は、ゼータ電位として、-30mV以下、好ましくは-50mV以下の値を有することである。

一般に、ポリマーラテックスのような分散型のコロイド粒子は、粒子と溶液の界面の粒子を包む系で界面電位(ゼータ電位)を有していて、この電荷によりコロイド粒子が反発し、安定な系が保たれたり、このゼータ電位が負側に偏寄している場合、より低いことが必要とされるが、本発明のポリマーラテックスは前記したようにそのゼータ電位が-30mV以下、好ましくは-50mV以上の値を

有するから、分散系におけるコロイド粒子は極めて高い安定性を示す。

また、本発明のポリマーラテックスの第5の特徴は、長期間に亘りその分散安定性に優れていることである。

即ち、本発明のポリマーラテックスは平均粒子径が100nm以下のものであるが、このものは、45℃、1週間の強制加熱分散安定性試験に供した場合においても、平均粒子径の変化は実質的ではなく、変化があった場合でも、通常は平均粒子径が150nm以下で粒子分布の1山目の粒度分布を示し、また変化率が大きい場合においても、平均粒子径が150nm未満の1山目の粒度分布のものが97%以上であり、粒子の凝集による2山目は300nm以上の粒度分布を有するのが35%以下である2山分布を示し、その平均粒子径の粒度分布が極めて小さいものである。

更に、本発明のポリマーラテックスは、25℃、8ヶ月間の長期分散安定性試験に供した場合においても、後記実施例及び比較例から明らかなよう

に、その平均粒子径の変化率が極めて小さい。

さて、本発明のポリマーラテックスは、経時によっても粒子同士の会いや凝集が実質的なく、粗大粒子を生成することがないため、経時変化に伴う粒子径の変化、過濾率の低下、粘度変化更には外観上の変化等がないことから、長期間に亘り優れた分散安定性を示すものであり、膜を形成した場合、粗大粒子の生成に起因する機械的強度の低下をきたさない。

本発明のポリマーラテックスが、上記のように優れた分散安定性を有する理由は必ずしも明らかでないが、その平均粒子径が100nm以下であることから、粒子間のブラウン運動が比較的活発であり、また系内に残存する重合性もしくは反応性乳化剤によって生じると思われる重合反応や架橋反応等の重ましくない副反応が、本発明においては、スルホネート型乳化剤と反応性乳化剤が規則的に配列よく存在すること、更には、後記断面から明らかなように、乳化重合の過程で、添付として使用する不飽和单体を除いた低分子(低沸点)化合物

物および(もしくは)粒子同士の会いや凝集を促進すると考えられる低沸点化合物の副生が少ないことから、重合反応や架橋反応等の副反応が抑制されること等の理由により、各粒子が十分に保護されるために、粒子同士の会いや凝集が阻止され、粗大粒子の形成を助長しない点が基本的な要因と推定される。

また、本発明においては、前記ポリマーラテックスの分散安定性を向上させるために、例えば、P-ヒドロキシフェニルアミン、N,N'-ジフェニルジアミン、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン等の從来公知の重合停止剤や重合停止剤を添加することもできる。

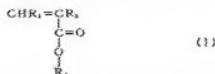
また、本発明の既製品ポリマーラテックスの平均分子量は、一般に数十万以上、多くは数千万～数億程度のものであり、また架橋度の高いものにあっては、数千万～10億程度にこれより高い分子量を示す場合もある。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のポリマーラテックスは、不飽和单体体

を後記する特定乳化剤の存在下で乳化液を作ることによって得ることができる。

この不飽和單量体としては、下記一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステル類



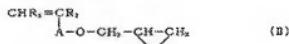
(式中、R₁およびR₂は水素またはメチル基、R₃は炭素数1-18のアルキル基)

の他、酢酸ビニル、プロピオノ酸ビニル、脂肪ビニルなどの低級脂肪酸ビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、ステレン、α-メチルステレン、クロルステレンなどのステレン類、塩化ビニル、臭化ビニルなどのビニル類、氯化ビニリデン、溴化ビニリデンなどのビニリデン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、タブゲン、クロロブレン、イソブレンなどのジエン類及びビニ

ルピリジン等が例示されるが、(メタ)アクリル酸エステル類、低級脂肪酸ビニルエステル類、ニトリル類及びステレン類の使用が好ましい。

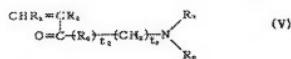
また、本発明においては、上記不飽和單量体と共に重合させる不飽和單量体として、生成するポリマーのタックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋構造を更に強固にするために及び遮蔽時に架橋を促進するために反応性官能基を有する不飽和單量体が好ましく用いられるが、反応性官能基を有しない不飽和單量体であっても、乳化液系において、活性水素を有する化合物に転換し得る不飽和單量体の使用も可能である。

このような反応性官能基を有する不飽和單量体としては、例えば、下記一般式(I)-(IV)で示される化合物が挙げられる。これらの單量体は単独または二種以上併用して用いることができる。更に必要により他の共聚合可能な不飽和單量体も併用することが可能である。



- 11 -

- 12 -



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、A、B、D、E、t₁、t₂及びt₃は次の通りである。

R₁、R₂；水素原子またはメチル基

R₃；炭素数2-4のアルキレン基

R₄；直接結合、炭素数1-3のアルキレン基、

フェニレン基または置換フェニレン基

R₅；陰離子基または-RH-

R₆；水素、炭素数1-5のアルキロール基

R₇；水素、炭素数1-5のアルキロール基または

は炭素数1-5のアルキル基

R₈；炭素数1-4のアルキレン基

A；メチレン基またはカルボニル基

B；-CH₂-O-またはカルボキシル基

D；水素原子、炭素数1-3のアルキル基、カルボキシル基、-CONHCH₂CH₂基または

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CONHCOR}_1 \end{array}$

E；水素原子、炭素数1-3のアルキル基または-CH₂COOH

t₁；0-20の実数

t₂；0または1の整数

t₃；0-10の整数)

一般式(V)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)および(VIII)の具体的化合物の例としては、次下に示されるものを挙げることができる。

- 13 -

- 18 -

- 14 -

一般式(Ⅲ)の例

グリシジルアクリレート
グリシジルメタクリレート
グリシジルクロトネート
グリシジルアリルエーテル

一般式(Ⅳ)の例

ヒドロキシエチルアクリレート
ヒドロキシエチルメタクリレート
ヒドロキシエチルクロトネート
ヒドロキシプロビルアクリレート
ヒドロキシプロビルメタクリレート
ヒドロキシプロビルクロトネート
ヒドロキシプロビルアクリレート
ヒドロキシプロビルメタクリレート
ポリオキシエチレンモノアクリレート
ポリオキシエチレンモノメタクリレート
ポリオキシエチレンモノクロトネート
ポリオキシプロビレンモノアクリレート
ポリオキシプロビレンモノメタクリレート
ポリオキシプロビレンモノクロトネート

ポリオキシブチレンモノアクリレート

ポリオキシブチレンモノクロトネート
ヒドロキシエチルアリルエーテル
ヒドロキシプロビルアリルエーテル
ヒドロキシブチルアリルエーテル
ポリオキシエチレンアリルエーテル
ポリオキシプロビレンアリルエーテル
ポリオキシブチレンアリルエーテル

一般式(Ⅴ)の例

アリルアミン
アクリルアミン
メタアクリルアミン
アミノスチレン
α-メチルアミノスチレン
一般式(Ⅵ)の例

アクリルアミド
メタアクリルアミド
アミノプロビルメタクリルアミド
モノメチルアクリルアミド
モノエチルアクリルアミド

- 15 -

- 16 -

ジエチロールアミノプロビルアクリルアミド

一般式(Ⅶ)の例

アクリル酸
メタクリル酸
クロトン酸
イタコン酸
マレイン酸及びその炭素数1~5のアルキル基のモノエステルまたは無水物
フルマル酸及びその炭素数1~5のアルキル基のモノエステルまたは無水物
マレイン酸アラニド
フルマル酸アラニド
N-カルバモイルマレイン酸アミド
N-カルバモイルフルマル酸アミド

一般式(Ⅷ)の例

メチルアリルチオール
メチルメルカプトスチレン

一般式(Ⅸ)の例

N-ステロールアクリル酸アミド
N-ステロールメタクリル酸アミド

N-メチロールクロトン酸アミド

N-(2-ヒドロキシエチル)アクリル酸アミド
N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリル酸アミド
N-(2-ヒドロキシプロビル)アクリル酸アミド
N-(2-ヒドロキシプロビル)メタクリル酸アミド
上記不飽和单體と反応性有能基を有する不飽和单體の使用割合は、98/1~60/40(重量)であり、好ましくは80/1~90/10(重量)である。この使用割合が90/1より大きいと、生成するポリマーはラテックスおよび粒子間の架橋化度が小さくなり、60/40より小さいと乳化共存性に欠け多量の凝集物を生じたりあるいは成膜性が劣ったり形成する皮膜にヒビ割れを生じたり、皮膜表面の被膜構造がルーズになり、皮膜の透明性が劣る場合がある。

本発明においては、上記不飽和单體を乳化重合する際に乳化剤として、下記一般式(Ⅹ)、(XⅠ)、(XⅡ)、(XⅢ)及び(XⅣ)で示される反応性乳化剤の少なくとも1種、一般式(XV)で示されるスルホネート型乳化剤及び一般式(XVI)で示されるボ

(a) 上記一般式(区)、(X)、(Y)、(Z)、(Ia)及び(Ib)で示される反応性乳化剤の少くとも1種と、(b)一般式(XV)で示されるスルホネート型乳化剤及び(c)上記一般式(XVI)で示されるポリ(メタ)アクリル型乳化剤の少くとも3成分を必須成分とし、(a)/(c)=9/1-1/9重量比、軽ましくは4/1-1/4重量比、(b)/(a)+(c)=7/3-1/9重量比、軽ましくは3/2-1/4重量比で使用される。

この(a)/(c)の使用割合が9/1より大きいと、生成するポリマーラテックスの架橋性および(もしくは)分散安定性が悪くなる場合があり、1/9より小さいと乳化競合時に多量の凝聚物を生じたり、生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなる場合がある。

また、(b)/(a)+(c))の使用割合が7/3より大きいと、生成するポリマーラテックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋度が小さくなり、形成する皮膜が透明性、耐水性及び耐溶剤性に劣り、1/4より小さいと不飽和單体のミクロ乳化あるいは可溶化に欠け、生成するポリマーラテックス

の平均粒子径が大きくなったり、乳化混合の経過と共に粒子同士が合一、凝集して白濁したり、更には透明もしくは半透明の粗粒粒子のポリマーラテックスが生成しても、ゼータ電位が負に小さく、長期間に亘り静置保存すると粒子同士の合一、凝集が容易におこり、粗大粒子を生成し、著しく白濁したり、更にはポリマーラテックスが分散離を生じたり、もしくは粘度が源著に増大する。

これら乳化剤は、上記割合で使用することにより、粗粒粒子で、架橋構造を有し、重量分率法で算出される紙よりも高いガラス転移温度を示し。ゼータ電位が負に高く帯電し、更には長期間に亘り粒子同士の合一、凝集が抑制される分散安定性に優れるポリマーラテックスを生成することができる。

また、これらの乳化剤の使用量は、乳化混合対象不飽和单体に対して0.1-15重量%程度が適当であり、軽ましくは0.5-10重量%である。

又、公知のノニオン性、アニオン性およびカチオン性界面活性剤を必要に応じて添加してもよく、

その具体例としては、高級アルコール、高級アルコール酸化アルキレン付加体、アルキルフェノール酸化アルキレン付加体、ステレン化フェノール酸化アルキレン付加体およびそのサルファン型、 α -オレフィン等のオレフィンスルホネート類、 β -(1,2-ジカルボキシエチル)- κ -オクタデシルスルホン酸モノアミドのナトリウム塩、ジアルキルスルホサクシネート、酒石酸ラミック樹脂、4-ヒドロキシン-4,5-ジカルボンベンタデカン微もしくは4,5-ジカルボキシ-ベンタデカノイドの有機及び無機塩、長鎖アルキルアミン酸化アルキレン付加体及び長鎖アルキルアミン酸化アルキレン付加体の各々の第4アンモニウム塩等が例示される。

そして、本発明のポリマーラテックスを得るためにあっては、上記不飽和单体および上記乳化剤の存在下で從来公知の乳化混合方法をそのまま使用することができます。たとえば不飽和单体の0.1-5重量%に相当する重合開始剤の存在下に、不飽和单体の混合物が20-60重量%の濃度で水中に乳化分散させ、乳化混合を進行させればよい。

重合開始剤としては通常の乳化混合に用いられる水溶性單独開始剤や水溶性レドックス開始剤が用いられる。このようなものとしては、例えば、過酸化水素塩または過酸化水素と過石鹼、クエン酸、アスコルビン酸などのカルボン酸との組合せや、過酸化水素と、シュウ酸、スルフィン酸およびこれらの中又はオキシアルデヒド類、水溶性アルカリなどとの組合せの他、過酸化脂、過炭酸、過酸化基類などの過酸化物及び2-アブリス(2-アミドノプロパン)とその塩、2,2'-アソビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)とその塩、4,4'-アブリス(4-シアノ苦草酸)とその塩等の水溶性アソ系開始剤が使用可能である。

特に、水溶性アソ系の上記開始剤を使用すると、本発明のポリマーラテックスの調製が容易であるので好ましい。

また、水溶性のノニオン性高分子物質、アニオン性高分子物質及びカチオン性高分子物質等を併用することができる。更に、従来の方法で通常使用する可塑剤、pH調整剤も必要に応じて併用する

ことができる。

メニオン性高分子物質としては、ポリビニアルコール、デキストリン、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシエチルセルロースのようなデンプン熟感体、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

アニオン性高分子物質としては、アニオン化ヒドロキシエチルセルロース、アニオン化デンプン、アニオン化グリーガム、アニオン化キトサン、カルボキシメチルセルロース、アニオン化ポリビニルアルコール等の重合体が挙げられる。

また、カチオン性高分子物質としては、カチオニ化ヒドロキシエチルセルロース、カチオニ化デンプン、カチオニ化グリーガム、カチオニ化キトサンおよび、カチオニ性(メタ)クリル酸アミド、カチオニ性(メタ)アクリル酸アミド、ジメチルジアリルアミノウムクロライド等の重合体が挙げられる。

これら、メニオン性高分子物質、アニオン性高分子物質及びカチオニ性高分子物質は通常に一種

または、二種以上を使用することができるが、その添加量は化成合剂剤単量体に対しても0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%使用するのが適当である。

また、可塑剤としては、フタル酸エステル、リシン酸エステル等が使用できる。更にpH調整剤としては炭酸ナトリウム、重碳酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩を0.01~3重量%の範囲で併用しうる。

【第 一 級】

本発明は前記した構成からなり、分散安定性に優れるとともに、長期間に亘り透明白性に優れ透明性、耐水性、機械的強度等に優れた皮膜を与える銀粒子分散ポリマーラテックスであることから、紙、パルプ、合成樹脂、繊維などの有機物、鉱物、砂、ガラス、金属等の無機物に対して、従来にない接着力を示す。よって被紙用糊剤、不織布のバインダー、繊維加工剤、家庭用糊剤、接着剤等の通常の用途の他に皮膜が透明白性、機械的強度に優れ導電性皮膜の形成も可能であることが

- 27 -

ら樹脂、繊維、布織物、合成樹脂製品、金属製品などの表面遮離剤あるいは電子記録紙、静電記録紙などの相紙用加工剤、更にはトナー墨性材料、誘電性油料、ファインセラミクス用ペイント等、光ファイバー被覆液剤、低磁波シールド材及び其材料などの用途に用いた場合には従来にならない効果を発揮する。

【実施例】

次に、本発明を更に詳細に説明するために、以下に実施例を示す。

実施例 1

温度計、攪拌器、逐次溶却管、窒素導入管および落下口を開いたガラス製反応容器に第1段に示す乳化剤8重量部と水150重量部を仕込んで溶解し、系内を窒素ガスで置換した。別にアクリル酸エチル80重量部、メタクリル酸メチル60重量部、3-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和单量体混合物156重量部に調節し、このうち15重量部を前記反応容器に加え、40°Cで30分間乳化を行った。次いで50°Cに昇

- 28 -

温したのち、重合開始剤2,2'-アゾビス(*N,N'*-ジメチレンイソブチルアミジン)乾燥剤を9.0×10⁻⁴mol/L水槽となるよう48.5重量部の水に溶解し、前記の反応容器に添加し、直ちに攪拌の不飽和单量体を30分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、60°Cで重合を行った。不飽和单量体の液下終了後、50°Cで60分間熟成した。

このようにして得られたポリマーラテックスの平均粒子径、架橋性、ゼータ電位、透明白性、ガラス転移温度及び皮膜特性は以下の方法で測定した。
平均粒子径:コールターサブミクロン粒子アナライザ

イザ(米国、コールター・エレクトロニクス社製、Coulter Model N型)により平均粒子径を測定した。

架 構 性: 図形分析が40重量%になるように調節したポリマーラテックス30gを12cm×14cmのガラス板に均一になるように流延し、25°Cにて風乾した。このようにして得られた皮膜を2cm×4cmに切削し、20°Cのベンゼンを満したシャークの中

に48時間浸漬し、皮膜の影響度、溶融性を基準にして下の通り評価した。

- ; ベンゼンに被覆前の皮膜面積(2cm×4cm)と同等もしくはわずかに膨潤している程度である。
- △ ; 膨潤度が大きく、皮膜形状が粗なわれているもの。
- × ; 皮膜がベンゼンに溶解して均一な液状になったもの。

ゼータ電位；レーザー屈折プリズム方式コロイド粒子ゼータ電位測定装置(米原、PEN KEN INC製LASER ZETTER Model 500型)によりゼータ電位を測定した。

透 開 性；25°Cで風乾して皮膜を形成させ、形成した皮膜の状態を視覚にて評価した。

- ; 平滑で均一な皮膜を形成する。
- △ ; 細目状すじのある皮膜を形成する。
- × ; 皮膜を形成しない。

ガラス転移温度(T_g)

セイコー電子工業熱分析測定装置(DSC)

5000 DSC 200)を用い、 T_g を測定した。尚、計算値の T_g は重量分率法(前出)により算出した。

(皮膜特性の評価)

圓形分を20基盤に調整した上記ポリマーラテックス30質量割を、12cm×14cmのガラス板に均一に塗布し、25°Cで風乾し、皮膜を形成させ、皮膜特性を評価した。皮膜特性は以下の基準により評価した。

透 明 性；JIS K 6714に準じ、積分式光線透過率測定装置により皮膜の透過率を測定した。

耐 水 性；皮膜を2cm×4cmのすき太に切断し、20°Cの水に滴したシャーレの中に没入して、皮膜の白化するまでの時間を見覚にて判定した。

- ; 10日以上
- △ ; 2日以上、10日未満
- × ; 2日未満

耐 着 性；皮膜表面を指触し、ベタ付を感じるの基準にて評価した。

- ; べた付感なし
- △ ; ややべた付く
- × ; べた付く

伸びと強度；JTS K-8781に準じ、ダンベルを作成し、引張り破断時強度、伸び率及び50%、100%及び200%モジュラス強度を測定した。

以上の方針により得られたポリマーラテックスの性状と形成する皮膜特性を表-1に示す。

試料No1-4は本発明の実施例であり、本発明のポリマーラテックスは、錯体粒子で、架橋構造を有し、形成する皮膜が重量分率法で算出されるガラス転移温度より高い低い値を示し、ゼータ電位が高くなる傾向。更には透明性、耐水性及び機械的強度に優れる皮膜を形成するポリマーラテックスであることが判る。尚、試料No5及び6は比較例である。

三

試験 番号	乳化 度	ポリマー ラテックス									
		平均粒 径 (nm)	分散 度 (mV)	ゲル 率 (%)	表面 性 質	ガラス 化 度 (%)	引張 強 度 (kg/cm ²)	伸長 率 (%)	水 性 性 質	耐 候 性 質	吸 水 性 質
1 実 験	ステアリルオキシ-3-アリルオキシジ-1-ブ ロピルホルカシネットオーストロホルカン酸アンモニウム 41 1.0 41.0 1.0 63 2.0 246 61 37 43 49	41	0 -60	0	18 20	2 0 0	246 61	37 43	43 49	55% 100% 200%	
2 実 験	レジンセントロホルカシネットトリウム,C ₁₂ -17のアル キルベンゼンスルホン酸トリウム 41 1.0 41.0 1.0 63 2.0 232 63 40 44 52	41	0 -60	0	18 22	4 0 0	232 63	40 44	44 52	55% 100% 200%	
3 実 験	レジンセントロホルカシネットトリウム,C ₁₂ -17のアル キルベンゼンスルホン酸トリウム 41 1.0 41.0 1.0 63 2.0 270 58 35 41 49	41	0 -60	0	18 23	4 0 0	270 58	35 41	41 49	55% 100% 200%	
4 実 験	レジンセントロホルカシネットトリウム,C ₁₂ -17のアル キルベンゼンスルホン酸トリウム 41 1.0 41.0 1.0 56 2.0 253 94 42 44 50	41	0 -60	0	18 21	2 0 0	253 94	42 44	44 50	55% 100% 200%	
5 実 験	レジンセントロホルカシネットトリウム,C ₁₂ -17のアル キルベンゼンスルホン酸トリウム 41 1.0 41.0 1.0 56 2.0 185 36 19 22 --	41	0 -60	0	18 24	2 0 0	185 36	19 22	19 22	55% 100% 200%	
6 実 験	レジンセントロホルカシネットトリウム,C ₁₂ -17のアル キルベンゼンスルホン酸トリウム 41 1.0 41.0 1.0 57 2.0 187 23 4 18 --	41	0 -60	0	18 19	3 0 x	187 23	4 18	23 18	55% 100% 200%	
7 実 験	レジンセントロホルカシネットトリウム,C ₁₂ -17のアル キルベンゼンスルホン酸トリウム 41 1.0 41.0 1.0 57 2.0 185 36 19 22 --	41	0 -60	0	18 19	3 0 x	185 36	19 22	19 22	55% 100% 200%	

卷之三

実施例2

表-2に示す割合で(a)ステアリル2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ-1-プロピルサクシネートスルホン酸ナトリウム、(b)分散顎状の重叢数10~14のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム/キシシンスルホン酸ナトリウム=98/2重量比、(c)ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンP_nP'_m-イソプロピリデンジフェニルエーテルジアクリル酸エステル(PGIn2, EGIP=18)を乳化剤とし、アクリル酸エチル90重量部、メタクリル酸メチル60重量部、N-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和单量体混合物155重量部を用い、実施例1と同様に乳化混合を行ってポリマーをテックスを調製した。

このようにして得られたポリマーをテックスの性状及び30℃で風乾し、形成する皮膜の特性を実施例1と同様に測定し評価した。結果を表-2に示す。

試料No8, 9, 12及び13は本発明の実施例であり、試料No7, 10, 11及び14は比較例である。

表 - 2

試 料 No	性 能 試 験 部 系 統 比						性 能 試 験 部 系 統 比						性 能 試 験 部 系 統 比					
	(a)		(b)		(c)		平均電 子幅 (λ)		電 場 (V/m)		燃 燒 性 (T_c)		ガラス転移度 明水着 色		燃 燒 性 (%)		引 張 強 度 (kg/cm ²)	
	(a)	(b)	(b)/(a)+c	(b)/(a)	(a)	(a)/(c)	(μ a)	(μ a)	(μ V)	(μ V)	(μ C)	(μ C)	(μ m)	(μ m)	(μ m)	(μ m)	(μ m)	(μ m)
7 3.8 0.4 3.8 1/19 1/1 48 0 ~26 O 14 25 12 0 0 239 65 39 46 48																		
8 3.2 1.6 3.2 1/4 1/1 44 0 ~55 O 18 23 3 0 0 741 62 38 41 50																		
9 1.33 5.3 1.33 2/1 1/1 37 O ~46 O 18 22 6 0 0 236 56 23 34 41																		
10 0.8 5.4 0.8 4/1 1/1 33 X ~25 O 18 19 45 X O 201 89 17 23 26																		
11 5.7 2 0.3 1/2 20/1 46 A ~28 X 16 26 27 A O 133 33 3 17 —																		
12 4.8 2 1.2 1/2 4/1 63 O ~52 O 18 22 5 O O 249 82 37 42 50																		
13 1.2 2 4.8 1/2 1/4 87 O ~45 O 18 26 7 O O 219 59 36 42 53																		
14 0.3 2 5.7 1/2 1/20 163 O ~38 X 18 19 34 O O 123 24 19 18 —																		

-35-

実施例 3

第3表に示す次の乳化剤E-1及びE-2、および

アリルラウリルスルホサクシネットのナトリウム塩：4.0重量部

キシレンスルホン酸ナトリウム塩

：0.1重量部

分散剤炭酸カルシウム：10~14%のア

ルキルベンゼンスルホン酸：1.0重量部

ナトリウム塩

ポリオキシプロピレンボリ

オキシエチレンゴール：2.0重量部

ジメタクリル酸エチル

(PDP=8.3、EDP=5.7)

ステアリル2-ヒドロキシ-3-

アリルオキシ-1-プロピルサル：4.0重量部

クリソルトスルホン酸ナ

モニウム

直鎖炭数英数10~14%のアルキ

ルベンゼンスルホン酸ナト：2.0重量部

リウム塩

ポリオキシプロピレンボリ

オキシエチレンエチレンジ

エトランメタクリル酸エス

タル(PDP=5.5、EDP=5.7)

以下に示す不溶和半晶体混合物E-1及びE-2を調整

し。

E-1

E-2

アクリル酸ブチル	: 60重量部	→ E-1
ステレン	: 80重量部	
メタクリル酸2-ヒドロキシ	: 6.5重量部	→ E-2
エチル		
メタクリロニトリル	: 85.0重量部	→ E-2
アクリル酸ブチル	: 65.0重量部	
アクリル酸	: 3.0重量部	

実施例1に準じて乳化混合を行い、ポリマーラテックスを調整した。得られたポリマーラテックスの性状及び30°Cで風乾し形成する皮膜の特性を表-3に示す。試料No15及び16は本発明の実施例である。

ラテックス性状と医療衛生性	機械的強度					
	強度	ガラス転移温度 (°C)	透光率	引張強さ (kg/cm²)	伸び	モフタス指数 (kg/cm²)
不溶	強	高	高	高	高	高
半溶	中	中	中	中	中	中
溶	弱	弱	弱	弱	弱	弱
乳化	E-1	15	85	0	24	100
料	No	E-1	15	0	-52	200
試	料	No	E-1	15	0	200
15	E-2	15	85	0	22	100
16	E-2	16	85	0	27	100
15	E-2	15	85	0	22	100
16	E-2	16	85	0	27	100

実施例 4

前記試料No1~6のポリマーラテックスの分散安定性を以下の要領で評価した。その結果を表-4に示す。なお、分散安定性試験は以下によった。

[分散安定性]

圓形分離度を40重量%に調整したポリマーラテックス150gを220gのガラスびんに入れ密閉したのち、25°Cの恒温室に6ヶ月及び45°Cの恒温室に1週間各々静置した後、外観、透通率、粘度及び平均粒子径を測定し、ポリマーラテックスの分散安定性を評価した。尚、外観、透通率、粘度及び平均粒子径は次の方法で測定した。

外観：25°Cで視覚判定により、次の基準で評価した。

○：透明もしくは半透明液体

△：白濁液体

×：白濁ペーストもしくは白濁で二層に分離

透通率：分光光度計(日本分光工業株式会社製デジタルダブルビーム分光光度計UVIDEC-320)

を用い、波長500nmの光照射下での吸光度を求め、光透過率(S)を算出した。

粘度：ブルックフィールド型粘度計(株式会社東京計器社製B型粘度計)を用い、25°Cの粘度を測定した。

平均粒子径：コルターサブミクロン粒子アナライザー(米国・コルタール・エレクトロニクス社製、Coulter, Model 84型)により平均粒子径を測定した。

又、45°Cの恒温室に1週間静置した強性加熱分離安定性試験に供した試料1-4、5、9、12、13及び15-18のポリマーラテックスを実施例1に準じて皮膜を形成し、実施例1に準じて皮膜特性を測定した。透明性、耐水性、粘着剤、耐溶剤性(革柄性)及び機械的強度のいずれも実施例1,2及び3の結果とはほぼ同様の良好な結果が得られた。

静置安定性試験前後の粒度分布の変化をグラフにして示すと第1図(A)及び第2図(B)の通りである。尚、表-4の試料No5は、45°C、1週間静置試験後、粗大粒子が多く、分散性不良につき測定不可である。

したため、試料No1及び試料No5のいずれも25°C、6ヶ月静置後の粒度分布の変化を図示し、比較した。

また、実施例1(試料No1)及び実施例1(試料No3)のポリマーラテックスを25°C、6ヶ月間静置後、ポリマーラテックス中の低沸点成分の変化を次の条件によりガスクロマトグラフを用いて分析した。結果を第2図(A)及び第2図(B)に示す。

分析用試料

ポリマーラテックス：20重量部
メタノール(溶媒) : 80重量部 } 30 μl

ガスクロマトグラフ
(島津製作所製GC-6AH型 接出器FID)

カラム: Porapak Type Q 80m
(Waters Associates Inc., 製)

キャリアーガス: N₂ 20 ml/分

昇温条件: Initial 160°C

Final 230°C

昇温速度 5°C/分

Hold Time 10分

P.I.D感度: 10⁴ mΩ

卷一

卷之三

：机关段子办事处、分段管本段长。うきは足本司。

11 : 白樺ベーストによる癌抑制作用

卷之三：政治分權を有するものは、各出陣に平均數千名と

()内は 3000m以上②階級子供料金を示す

二三

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)及び第1図(B)は、各々本発明品(試料No.1)及び比較品(試料No.5)の25°C、6ヶ月間静置後の粒度分布の変化を表わすグラフである。

第2図(A)及び第2図(B)は各々本発明品(試料No.1)及び比較品(試料No.5)のポリマーラテックスを25°C、6ヶ月静置した後のポリマーラテックス中の低沸点成分の変化を表わすグラフである。

第2図(A)及び第2図(B)のピークは次の通りである。
Ⓐは溶媒のメタノールのピーク。

Ⓑは原料モノマーのアクリル酸及びメタクリル酸メチルのピーク。

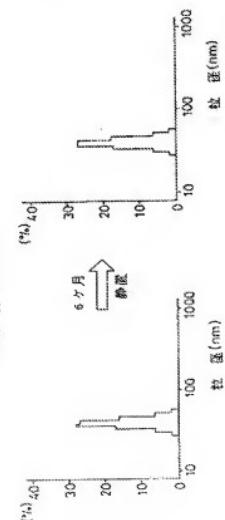
Ⓒは乳化剤のポリオキシエチレン-P_nP'イソブロピリデンジフェニルエーテル($EOP=20$)のジメタクリル酸エステル由来のピーク。

Ⓓ、Ⓔ、Ⓕ及びⒼは原料に由来しない溶点成分によるピークである。

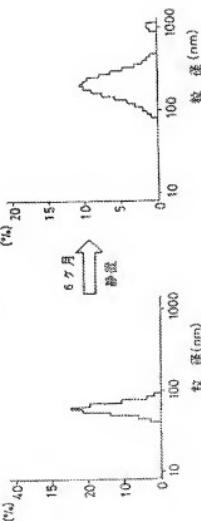
特許出願人 ライオン株式会社
代理人 外薗士
(ほか1名)

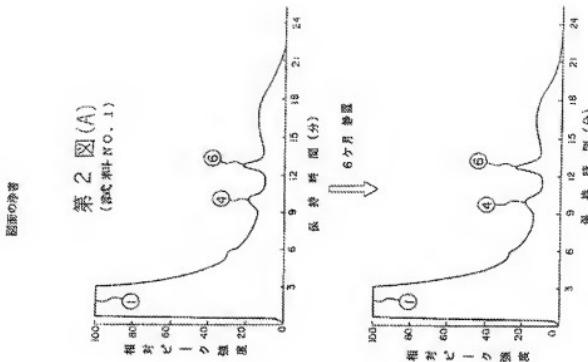
- 44 -

第1 図(A)
(試料 No. 1)



第1 図(B)
(試料 No. 5)





手続補正書(方式)

昭和63年7月1日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第74917号

2. 発明の名称

ボリマーラテックス

3. 補正をする者

事件との関係 特許申請人

住所 東京都新宿区本町一丁目3番7号

氏名 (878) ライオン株式会社

代表者 小林 敦

4. 代理人人 〒151

住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西聯ビル13号

氏名 (7450) 井坂士 池 雄 勝 明

電話 (370) 2533番

5. 補正命令の日付 昭和63年6月17日

(発送日: 昭和63年6月28日)

6. 補正の対象 図面

7. 補正の内容

(1) 別紙の通り第2図(B)を補充致します。

(これによって、明細書の図面の簡単な説明の箇にに対する御指摘の主旨の該款事項に関する説明は解消したものと考えます。)

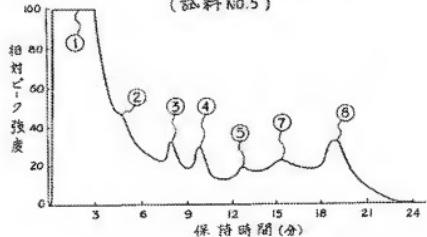
(2) 第1図(A)、第1図(B)及び第2図(A)に関して、別紙の通りの説明を提出致します。

審査
審査

03.7.1

246

第2図(B)
(試料No.5)



↓ 6ヶ月放置

